

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-357899  
(P2001-357899A)

(43) 公開日 平成13年12月26日 (2001. 12. 26)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード*(参考)
H 0 1 M 14/00		H 0 1 M 14/00	P 5 F 0 5 1
H 0 1 L 29/04		H 0 1 L 29/04	5 H 0 3 2
31/04		31/04	Z

審査請求 未請求 請求項の数20 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2000-247635(P2000-247635)	(71) 出願人	000155908 株式会社林原生物化学研究所 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号
(22) 出願日	平成12年8月17日(2000. 8. 17)	(72) 発明者	松井 文雄 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式 会社林原生物化学研究所内
(31) 優先権主張番号	特願2000-111331(P2000-111331)	(72) 発明者	見手倉 裕文 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式 会社林原生物化学研究所内
(32) 優先日	平成12年4月12日(2000. 4. 12)	(72) 発明者	矢野 賢太郎 岡山県岡山市下石井1丁目2番3号 株式 会社林原生物化学研究所内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体層、これを用いる太陽電池、及びそれらの製造方法並びに用途

(57) 【要約】

【課題】 光エネルギー変換効率の高い太陽電池を得るための半導体層、これを用いる太陽電池、及びそれらの製造方法並びに用途を提供することを課題とする。

【解決手段】 本発明は、太陽電池に用いる半導体層であって、粒度分布に於いて、複数のピークを有する半導体粒子群から構成された半導体層、これを用いる太陽電池、及びそれらの製造方法並びに用途を確立することにより前記課題を解決する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 太陽電池に用いる半導体層であって、粒度分布に於いて、複数のピークを有する半導体粒子群から構成された半導体層。

【請求項 2】 半導体粒子群が、平均粒径が互いに異なる第一半導体粒子群と第二半導体粒子群から構成され、第一半導体粒子群の平均粒径が第二半導体粒子群の平均粒径より小さいことを特徴とする請求項 1 記載の半導体層。

【請求項 3】 第一半導体粒子群及び第二半導体粒子群の平均粒径が、100 nm 以下であることを特徴とする請求項 2 記載の半導体層。

【請求項 4】 第一半導体粒子群及び第二半導体粒子群の平均粒径がそれぞれ  $12 \pm 3$  nm 及び  $23 \pm 4$  nm の範囲にあることを特徴とする請求項 2 又は 3 記載の半導体層。

【請求項 5】 第二半導体粒子群の平均粒径に対する第一半導体粒子群の平均粒径の比が、約 0.3 乃至 0.8 であることを特徴とする請求項 2、3 又は 4 記載の半導体層。

【請求項 6】 第二半導体粒子群を第一半導体粒子群に対して、重量で 2/3 倍量以上配合することを特徴とする請求項 2 乃至 5 の何れかに記載の半導体層。

【請求項 7】 半導体粒子群がアナターゼ型二酸化チタンであることを特徴とする請求項 1 乃至 6 の何れかに記載の半導体層。

【請求項 8】 半導体粒子として、ルチル型二酸化チタンを更に含んでなる請求項 1 乃至 7 記載の半導体層。

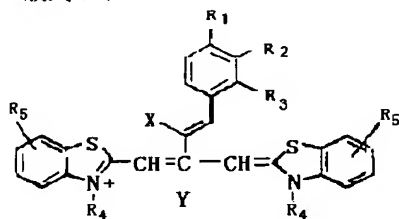
【請求項 9】 ルチル型二酸化チタンの平均粒径が  $100 \pm 20$  nm である請求項 8 記載の半導体層。

【請求項 10】 ルチル型二酸化チタンが、第一及び第二半導体粒子の合計重量に対して、20 重量%以下の量配合されていることを特徴とする請求項 8 又は 9 記載の半導体層。

【請求項 11】 増感色素及び／又は結着剤を更に含んでなる請求項 1 乃至 10 の何れかに記載の半導体層。

【請求項 12】 増感色素が、下記に示す一般式 1 で表される増感色素である請求項 11 記載の半導体層。

【化 1】 一般式 1：



一般式 1 中、 $R_1 \sim R_3$  はそれぞれ独立して、水素、カルボキシル基、カルボン酸エステル基又はカルボキシラートイオンを表し、これら  $R_1 \sim R_3$  の少なくとも何れ

カルボキシラートイオンを表す。但し、 $X$  が水素又はメチル基で、 $R_1 \sim R_3$  の何れか一つがカルボキシル基で、その他が水素のとき、 $Y$  はアニオンを表す。 $R_4$  は置換基を有することある直鎖又は分岐アルキル基を表す。又、 $R_5$  は水素、カルボン酸塩、スルホン酸塩、置換基を 1 又は複数有することある脂肪族炭化水素基、ハロゲン基、エーテル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、芳香族炭化水素基、有機イオン、無機イオン、有機酸イオン又は無機酸イオンを表す。

【請求項 13】 半導体粒子全重量に対して、結着剤を 1 乃至 99 重量%配合していることを特徴とする請求項 11 記載の半導体層。

【請求項 14】 半導体層を有する太陽電池に於いて、半導体層として請求項 1 乃至 13 の何れかに記載の半導体層を用いることを特徴とする太陽電池。

【請求項 15】 蓄電手段及び／又は直流／交流変換手段を設けてなる請求項 14 記載の太陽電池。

【請求項 16】 光エネルギー変換効率が 5 % を越えることを特徴とする請求項 14 又は 15 記載の太陽電池。

【請求項 17】 日中の太陽光の動きを追尾する手段を設けてなる請求項 14、15 又は 16 記載の太陽電池。

【請求項 18】 粒度分布に於いて、複数のピークを有する半導体粒子群を含有するコロイド溶液を焼成することを特徴とする請求項 1 乃至 13 の何れかに記載の半導体層の製造方法。

【請求項 19】 半導体層を有する太陽電池の製造方法に於いて、半導体層として、請求項 1 乃至 13 の何れかに記載の半導体層を用いることを特徴とする太陽電池の製造方法。

【請求項 20】 電力発生手段として、請求項 14 乃至 17 の何れかに記載の太陽電池を用いる電力供給装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、新規な半導体層、これを用いる太陽電池、及びそれらの製造方法並びに用途に関し、より詳細には、太陽電池に用いる半導体層であって、粒度分布に於いて、複数のピークを有する半導体粒子群から構成された半導体層、これを用いる太陽電池、及びそれらの製造方法並びに用途に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、太陽電池の開発は、光エネルギー変換効率、耐久性、動作安定性の向上、製造のし易さ、或いは製造コストの低減を目指して、種々の角度から精力的に研究が進められている。殊に、太陽電池の心臓部とも言える半導体層は、光エネルギー変換効率を大きく左右することから、その材料及び構造の検討が鋭意為されている。例えば、半導体層を構成する材料として、I V 族半導体、化合物半導体、有機半導体、酸化物半導体等の材料について研究開発が為され、その一部は既に実

用化されている。しかしながら、従来の太陽電池の光エネルギー変換効率は今尚、十分満足できるものではなく、より光エネルギー変換効率の高い太陽電池が希求されている。

#### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、光エネルギー変換効率の優れた太陽電池に用いる半導体層を提供することを第一の目的とする。

【0004】本発明の第二の目的は、前記半導体層の製造方法を提供することにある。

【0005】又、本発明の第三の目的は、前記半導体層を用いた光エネルギー変換効率の優れた太陽電池を提供することにある。

【0006】更に、本発明の第四の目的は、前記太陽電池の製造方法を提供することにある。

【0007】更に、本発明の第五の目的は、前記太陽電池の用途を提供することにある。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記課題を解決することを目的とし、太陽電池に用いる半導体層を構成する半導体粒子群の平均粒径と、光エネルギー変換効率との関係に着目して種々検討した。その結果、粒度分布に於いて、複数のピークを有する半導体粒子群から構成された半導体層、及びこれを用いる太陽電池が、前記第一及び第三の目的を解決することを見出した。更に、この半導体層を用いる太陽電池、及びこれら半導体層と太陽電池の製造方法を確立することにより、前記第二及び第四の目的を解決した。又、前記太陽電池の用途を確立することにより、前記第五の目的を解決した。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】従来、半導体粒子群から構成される半導体層は、略均一な粒径を有する半導体粒子群（半導体粒子の集合体）から構成され、それら半導体粒子群の粒度分布は、単一ピーク（正規分布又はそれに準ずる単一ピーク）を有する半導体粒子の集合体であった。これに対し、本発明の半導体層は、粒度分布に於いて、複数のピークを有する半導体粒子群（以下、特に断りがない限り、「半導体粒子群」を、単に「半導体粒子」と言う。）から構成されてなる点に特徴がある。又、本発明の太陽電池は、前記半導体層を用いて構成される太陽電池である点に特徴を有する。本発明の半導体層は、粒度分布に於いて、複数のピークを有する半導体粒子から構成され、より詳細には、半導体層を構成する半導体粒子が、平均粒径が互いに異なる第一半導体粒子と第二半導体粒子から構成される。これら、第一半導体粒子及び第二半導体粒子は、通常、平均粒径が100nm以下の粒子で、第一半導体粒子としては、第二半導体粒子の平均粒径より小さいものを採用する。より詳細には、第一半導体粒子の平均粒径は、9乃至15nm（ $12 \pm 3$  nm）の範囲のものが望ましく、より望ましくは、10乃至

至14nmの範囲のものが好適に使用される。又、第二半導体粒子の平均粒径は、19乃至27nm（ $23 \pm 4$  nm）の範囲のものが望ましく、より望ましくは、21乃至25nmの範囲のものが好適に使用される。本発明の半導体層が、これら第一半導体粒子及び第二半導体粒子のみから構成される場合、本発明の半導体層は、粒度分布に於いて、少なくとも二つのピークを有する半導体粒子から構成されることとなる。又、例えば、これら第一半導体粒子及び第二半導体粒子に加えて、これら第一半導体粒子及び第二半導体粒子の何れの平均粒径とも異なる第三半導体粒子を用いて本発明の半導体層を構成した場合には、本発明の半導体層は、粒度分布に於いて、少なくとも三つのピークを有する半導体粒子から構成されることとなる。更に、前記第三半導体粒子に加えて、第四半導体粒子を用い本発明の半導体層を構成した場合、本発明の半導体層は、粒度分布に於いて、少なくとも四つのピークを有する半導体粒子から構成されることとなる。又、前記特定の範囲の平均粒径を有する半導体粒子の組み合わせには及ばないものの、第二半導体粒子の平均粒径に対する第一半導体粒子の平均粒径の比が、約0.3乃至0.8の範囲にあり、かつ、前記特定の範囲の平均粒径以外の平均粒径を有する半導体粒子以外の組み合わせによっても、高光エネルギー変換効率の半導体層を得ることができる。又、第一半導体粒子及び第二半導体粒子の配合比率は、第二半導体粒子を第一半導体粒子に対し、重量で2/3倍量以上となるように配合する。より好適には、第一半導体粒子及び第二半導体粒子の配合比率（＝（第一半導体粒子）：（第二半導体粒子）、重量比）が、3：2乃至1：4の範囲が望ましく、より望ましくは、1：1乃至1：4の範囲とする。又、第一半導体粒子及び第二半導体粒子に加えて、これら半導体粒子とは平均粒径を異にする他の一種又は二種以上の半導体粒子を組み合わせる場合、他の半導体粒子の配合量は、本発明の目的を損なわない範囲で適宜配合することができる。

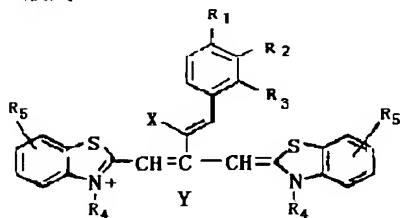
【0010】本発明で用いる半導体粒子は、前記範囲の平均粒径を有する半導体粒子である限り、その材料及び製法は特に制限されず、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{CuAlO}_2$ 、 $\text{CuGaO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{GaAs}$ 、 $\text{InP}$ 、 $\text{AlGaAs}$ 、 $\text{CdTe}$ 、 $\text{Cu}_2\text{S}$ 、 $\text{CuInSe}_2$ 、及び $\text{CuInS}_2$ 等から選ばれる一種又は二種以上の材料からなる半導体粒子を用いることができる。前記材料の内、 $\text{TiO}_2$ （二酸化チタン）、殊に、アナターゼ型二酸化チタンは、粒径制御が比較的簡便で、より高いフラットバンドポテンシャルを示すことから、本発明に於いては好適に用いることができる。又、前記半導体粒子にルチル型二酸化チタンの適量を配合することにより、光エネルギー変換効率の高い半導体層とすることができる。この場合、半導体粒子としてアナタ

ーゼ型二酸化チタンにルチル型二酸化チタンを配合した場合、光エネルギー変換効率のより高い半導体層とすることができる。前記ルチル型二酸化チタンの配合量は、通常、第一及び第二半導体粒子の合計重量に対して20重量%以下、望ましくは、3～10重量%とする。当該ルチル型二酸化チタンの平均粒径は、本発明の半導体層の特性を損なわない範囲であればよく、通常、 $100 \pm 30 \text{ nm}$ 、望ましくは、 $100 \pm 20 \text{ nm}$ 、より望ましくは、 $100 \pm 10 \text{ nm}$ の範囲のものが好適に使用される。

【0011】光エネルギー変換効率をより高める目的で、本発明の粒度分布に於いて複数のピークを有する半導体粒子から構成された半導体層に、増感色素を付着させることができる。増感色素は、可視光領域、赤外光領域、及び／又は、紫外光領域の光を吸収して励起するものである限り特に制限はなく、例えば、有機色素や金属錯体等を例示できる。有機色素の具体例としては、株式会社林原生物化学研究所製のNK1194、NK3422、NK2426、及びNK2501、又、銅フタロシアニン、チタニルフタロシアニン、ポリクロロ銅フタロシアニン、モノクロロ銅フタロシアニン、ポリブロモ銅フタロシアニン、コバルトフタロシアニン、ニッケルフタロシアニン、鉄フタロシアニン、錫フタロシアニン、C. I. ピグメントブルー16、特願2000-81541号明細書に示されたシアニン系色素、及び一般式1に示す、メチン鎖途中に突き出した基を有しその先端にカルボキシラートイオン ( $-\text{COO}^-$ )、又はカルボキシル基 ( $-\text{COOH}$ ) を有する分子内塩シアニン系色素、フタロシアニン系色素、メロシアニン系色素、及びナフタロシアニン系色素等のポリメチン系色素及びそれらの誘導体を例示できる。

【0012】

【化2】一般式1：



【0013】一般式1中、 $R_1 \sim R_3$ はそれぞれ独立して、水素、カルボキシル基、カルボン酸エステル基又はカルボキシラートイオンを表し、これら $R_1 \sim R_3$ の少なくとも何れか一つは、カルボキシル基又はカルボキシラートイオンを表す。但し、Xが水素又はメチル基で、 $R_1 \sim R_3$ の何れか一つがカルボキシル基で、その他が水素のとき、Yはアニオンを表す。 $R_4$ は置換基を有することある直鎖又は分岐アルキル基を表す。 $R_5$ は水素、カルボン酸塩、スルホン酸塩、置換基を1又は複数有することある脂肪族炭化水素基、ハロゲン基、エーテ

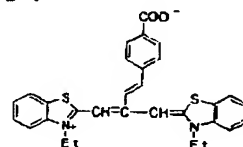
ル基、カルボキシル基、カルボン酸エステル基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、芳香族炭化水素基、有機イオン、無機イオン、有機酸イオン又は無機酸イオンを表す。

【0014】前記アニオンとしては、例えば、沃素イオン、パラトルエンスルホン酸イオン、四酸化塩素イオン、燐酸イオン、過塩素酸イオン、過沃素酸イオン、硼弗化燐酸イオン、硼弗化水素酸イオン、六弗化燐酸イオン、六弗化アンチモン酸イオン、六弗化錫酸イオン、四弗硼酸イオンなどの無機酸イオン、チオシアン酸イオン、ベンゼンスルホン酸イオン、ナフタレンスルホン酸イオン、p-トルエンスルホン酸イオン、アルキルスルホン酸イオン、ベンゼンカルボン酸イオン、アルキルカルボン酸イオン、トリハロアルキルカルボン酸イオン、アルキル硫酸イオン、トリハロアルキル硫酸イオン、ニコチン酸イオンなどの有機酸イオン、更には、アゾ系、ビスフェニルジチオール系、チオカテコールキレート系、チオビスフェノレートキレート系、ビスジオール- $\alpha$ -ジケトン系の有機金属錯体アニオン等を例示できる。

【0015】一般式1で表される分子内塩シアニン系色素の具体例としては、化学式1乃至6の化合物を例示できる。尚、化学式1～6中、「Et」はエチル基を、「 $-\text{OTs}$ 」は「p-トルエンスルホン酸イオン」を示す。

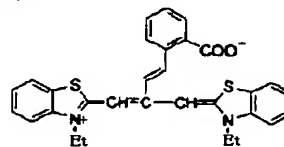
【0016】

【化3】化学式1：



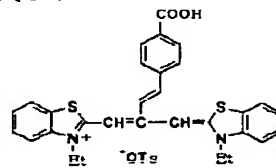
【0017】

【化4】化学式2：



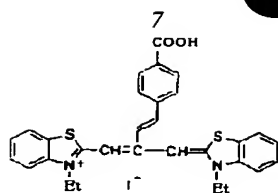
40 【0018】

【化5】化学式3：



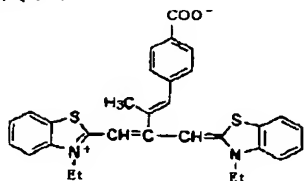
【0019】

【化6】化学式4：



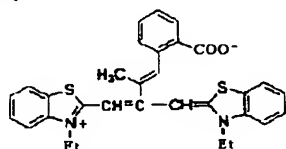
【0020】

【化7】化学式5：



【0021】

【化8】化学式6：



【0022】更に、本発明で用いることのできる有機色素としては、ウラニン、エオシン、ローズベンガル、ローダミンB、ローダミン123、ローダミン6G、エリスロシンB、ジクロロフルオレセイン、フルオレシン、アミノピロガロール、ウラニン、4, 5, 6, 7-テトラクロロフルオレセイン、フルオレセインアミンI、フルオレセインアミンII、及びジブロムフルオレセイン等のキサンテン系色素、マラカイトグリーン及びクリスタルバイオレット等のトリフェニルメタン系色素及びそれらの誘導体、更に、ピレン、メチレンブルー、チオニン、クマリン343、4-トリフルオロメチル-7-ジメチルアミノクマリン等のクマリン又はクマリン骨格を有する化合物及びそれらの誘導体、モダントブルー29、エリオクロムシアニンR、アウリントリカルボン酸、ナフトクロムグリーン、及びそれらの誘導体等を例示できる。更に、前記有機色素に加えて、カーボンブラック等の無機色素、C. I. ディスパーサイエロー7、C. I. ソルベントレッド23、C. I. ピグメントブルー25、C. I. ピグメントレッド41、C. I. アシッドレッド52、C. I. ベーシックレッド3、ディスパースシアゾブラックD、パーマネントレッド4R、ジニトロアニリンオレンジ、パーマネントレッドGY、パーマネントカーミンBS、ジスアゾイエロー及びジスアゾオレンジ等のアゾ系化合物、ペリノンオレンジ等のペリノン系化合物、ペリレンスカーレット及びペリレンマルーン等のペリレン系化合物、キナクリドンレッド及びキナクリドンバイオレット等のキナクリドン系化合物、イソインドリノイエロー等のイソインドリン系化合物、ジオキサジンバイオレット等のジオキジン系化合

物、キノフタロンイエロー等のキノフタロン系化合物、更には、キノン系化合物、キノンイミン系化合物、スクワリウム系化合物、メロシアニン系化合物、キサンテン系化合物、ポルフィリン系化合物、C. I. バッドブラウン5及びC. I. バッドダイ等のインジゴ系化合物、アルゴスカーレットB及びインダンスレンスカーレットR等のペリレン系化合物、オキサジン系化合物、ジケトピロロール系化合物、及びアントラキノ系化合物及びそれらの誘導体を例示できる。その他、金属錯体有機色素として、クロロフィル及びその誘導体、ルテニウムムートリス(2, 2'-ビピリジル-4, 4'-ジカルボキシレート)、ルテニウム-シス-ジチオシアノービス(2, 2'-ビピリジル-4, 4'-ジカルボキシレート)、ルテニウム-シス-ジアクア-ビス(2, 2'-ビピリジル-4, 4'-ジカルボキシレート)、ルテニウム-シアノ-トリ(2, 2'-ビピリジル-4, 4'-ジカルボキシレート)、シス-(SCN)-ビス(2, 2'-ビピリジル-4, 4'-ジカルボキシレート)ルテニウム、及びルテニウム-シス-ジシアノ-ビス(2, 2'-ビピリジル-4, 4'-ジカルボキシレート)、及びルテニウム(II)(4, 4'-ジカルボキシ-2, 2'-ビピリジル)2(SCN)2等のルテニウムビピリジル錯体、1, 2-ビス(ベンゾオキサゾリル)エチレン誘導体、及び4-メトキシ-N-メチルナフタル酸イミド等の蛍光増白化合物、3-エチル-5-[4-(3-エチル-2-ベンゾチアゾリデン)-2-ヘキセニリデン]ローダニン等のローダニン誘導体、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノステリル)-4H-ピラン、更には、亜鉛-テトラ(4-カルボキシフェニル)ポルフィリン、鉄-ヘキサシアニド錯体及びヘミン等の鉄、又は亜鉛等を含む錯体を例示できる。これら増感色素の内、シアニン系色素、ルテニウム(II)(4, 4'-ジカルボキシ-2, 2'-ビピリジル)2(SCN)2が好適に使用できる。これら増感色素は、それら単独で用いても、それらの二種以上を適宜組み合わせる用いてもよい。

【0023】本発明の半導体層とこれを用いる太陽電池及びそれらの製造方法の概略を、図1及び図2に示す。以下、これら図1及び図2を参照しながら、本発明の半導体層と太陽電池について詳細に述べる。

【0024】図1に示すように、太陽電池の骨格となり、水分、酸素等の悪影響から半導体層を保護するための絶縁性基板を準備する。この絶縁性基板は、電気絶縁性と、基板としての適度な強度を有するものである限り材質は特に問わない。この絶縁性基板の表裏面の内、何れか一方の面に透明導電膜を常法により形成する。次いで、本発明で使用する、粒度分布に於いて複数のピークを有する半導体粒子から構成された半導体層を、硝酸、亜硝酸、塩酸、酢酸、硫酸及びクエン酸等から選ばれる

一種又は二種以上の酸性溶媒乃至酸性水溶液に、通常、約1乃至70重量%、より望ましくは、約3乃至50重量%、より望ましくは、約5乃至30重量%となるように加えて懸濁液とする。この際、溶液のpHは2以下、望ましくは、1以下とする。pH2を越えると半導体粒子が凝集したり、半導体粒子の結晶形状が変化することがあるので好ましくない。前記懸濁液には、結着剤として、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース系接着剤、アルキド系接着剤、アクリルエステル、ポリアクリル酸、ポリアミド、ポリスチレン、合成ゴム、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、レゾルシノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、及び不飽和ポリエステル樹脂、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、非イオン性界面活性剤、及び両性界面活性剤から選ばれる一種又は二種以上の化合物を適宜用いることができる。結着剤は、半導体粒子懸濁液（コロイド液）の粘度を高め、乾燥後の半導体層の均質化、連続化及び緻密化を可能とするものである。これら結着剤の使用濃度は、その種類にも依存するが、通常、半導体粒子全重量に対して、1乃至99重量%、より望ましくは、20乃至40重量%の範囲とする。前記結着剤の内、ポリエチレングリコールが特に望ましく、通常、分子量100乃至100,000のものが使用され、望ましくは、分子量500乃至50,000、より望ましくは、分子量10,000乃至30,000のものが好適に使用される。

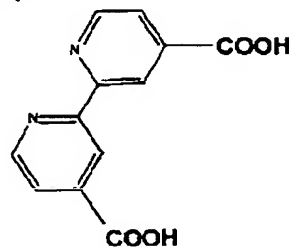
【0025】その後、前述の本発明の、粒度分布に於いて複数のピークを有する半導体粒子を含む懸濁液を攪拌した後、透明導電膜を付与した絶縁性基板上に、湿膜厚で、0.1乃至1000 $\mu$ m、好ましくは、1乃至500 $\mu$ m、より好ましくは、1乃至300 $\mu$ m、更に好ましくは、1乃至100 $\mu$ mとなるようにコーティングする。コーティング方法は、ディッピング法、スピナー法、スプレー法、ロールコーター法、スクリーン印刷、フレキソ印刷、グラビア印刷、ブレードコート、バーコート、及びCVD法等、従来公知の方法を適宜採用できる。その後コーティング層を乾燥し、常法に従って焼成（薄膜多孔化）し、室温まで冷却して半導体層を得る。斯くして得られる半導体層の厚みは、通常、0.01乃至1000 $\mu$ mの範囲にある。次いで、半導体層上に増感色素を付着（ドーブ）させる。増感色素を付着させる方法は、前記コーティング方法を適宜採用できる。この際、増感色素は、予め適宜溶媒に溶解した状態、又は、過飽和の状態で使用する。溶媒としては、増感色素が溶解し得る溶媒であれば特に限定されず、例えば、メタノール、エタノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、イソプロパノール、2,2,2-トリフルオロエタノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチル

アルコール、イソペンチルアルコール、及びベンジルアルコール等のアルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、シクロヘキサノール、アセトン、アセトニトリル、アニソール、ピリジン、フェノール、ベンゼン、ニトロベンゼン、クロロベンゼン、トルエン、ナフタレン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、クレゾール、エーテル、ジエチルエーテル、ジフェニールエーテル、1,2-ジメトキシエタン、クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,4-ジオキサン、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、ヘキサン、シクロヘキサン、四塩化炭素、蟻酸、酢酸、無水酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、酢酸エチル、酢酸ブチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、ホルムアミド、ニトリル、ニトロ化合物、アミン、及び硫黄化合物等の有機化合物、更には、エチレングリコール及びプロピレングリコール等のグリコール類等から選ばれる一種又は二種以上の溶媒、又はそれらの混液を使用する。これら溶媒と混液は、使用前、脱水処理して用いるのが望ましい。増感色素の使用量は、半導体層の比表面積1cm<sup>2</sup>当たり、10 $\mu$ g以上、望ましくは、50 $\mu$ g以上、より望ましくは、70 $\mu$ g以上とする。増感色素の使用量に上限はないが、経済性の観点から考慮されるべきである。

【0026】次いで、このようにして得られる半導体層を不導体化する。この処理は、電解液が、半導体層を透過して絶縁性基板上に形成された透明電極と直接接触するのを防止するための処理であって、この目的が達成し得る限り、その処理法は特に限定されないが、通常、不導体化剤を半導体層上に滴下、噴霧、付着、吸着又は塗布することより行う。不導体化剤としては、例えば、4-テトラブチルピリジン等のピリジン化合物、カルボキシル基を有するかチタン原子に結合する官能基を有する色素、又は、化学式7に示す金属錯体増感色素の配位子部分等を例示できる。配位子を用いる場合、それ自体、可視光を吸収して増感剤として機能するとの利点がある。

【0027】

【化9】化学式7：



【0028】必要に応じて、半導体層中の半導体粒子同士の間接点接触部分の内部抵抗を低減する目的で、例え

ば、半導体層が $TiO_2$ 粒子から構成される場合には、 $TiCl_4$ を冷水又は温水中に滴下して $TiOH$ にした後、これに半導体層を浸漬してネッキング処理を施すこともできる。このネッキング処理は、使用する半導体粒子の種類に応じて適宜実施する。

【0029】このようにして調製されるアノードとしての半導体層とは別に、別途、絶縁性材料からなる絶縁性基板、例えば、ガラス基板上に透明導電膜と白金を付与して、カソードとしての白金電極を調製する。カソードは導体であればその材料に制限はない。次いで、アノードとカソードを封止材を用いて封止する。封止材としては、ポリエチレンシート、エポキシ樹脂、及びフッ素含有樹脂等の通常使用されるものを適宜用いることができる。アノードとカソードの間隔は、通常、約10乃至1000 $\mu m$ 、望ましくは、約50乃至500 $\mu m$ の範囲に設定する。最終的に、アノード、カソード及び封止材により形成される空間に、電解液を注入して本発明の太陽電池を得る。前記電解液としては、特に制限はなく、通常使用されるものを適宜用いることができる。具体的には、一種又は二種以上の電気化学的に活性な塩と、一種又は二種以上の酸化還元系を形成する化合物との混合物を用いる。電気化学的に活性な塩としては、例えば、テトラ $n$ -プロピルアンモニウムアイオダイド等の四級アンモニウム塩を例示できる。又、酸化還元系を形成する化合物として、キノン、ヒドロキノン、沃素、沃化カリウム、臭素、及び臭化カリウム等を例示できる。

【0030】このようにして得られる本発明の半導体層及び太陽電池を図2に示す。図2中、1、6はガラス基板を、2、2'は透明電極を、3は半導体層を、4は電解液を、5は白金電極を、7、7'は封止材を示す。

【0031】斯くして得られる本発明の太陽電池は、後述する実施例1から明らかなように、従来の太陽電池と比べ、より高い光エネルギー変換効率を達成することができ、5%を超える極めて高い光エネルギー変換効率を容易に達成することができる。即ち、本発明によれば、粒度分布に於いて、単一ピークを有する半導体粒子のみから構成された半導体層を有する従来の太陽電池と比べ、絶対値で10%以上も高い光エネルギー変換効率を達成することのできる太陽電池を提供することが可能となった。

【0032】したがって、本発明の半導体層及び太陽電池は、電力発生装置として、太陽電池を用いるか、太陽電池を設けてなる装置、及び電力を必要とする装置に好適に用いることができる。これら装置の具体例としては、例えば、屋根瓦、窓ガラス、ブラインド、庭園用照明、及び外壁等の各種建材、及び電力を必要とする電卓、文具、時計、ラジオ、テレビ、パソコン、パソコン周辺器機、ビデオ器機、オーディオ器機、ゲーム器機、洗濯機、電子レンジ、掃除機、加湿器、炊飯器、電気スタンド、空調・換気装置類、及び室内外照明装置等の電

気製品類、携帯電話、通信器機、楽器、精密器機・機械、街灯、玩具類、更には、道路標識、誘導灯、ブイ及び灯台等の表示・標識類、大工・左官用品、電動車椅子、自転車、自動車、重機、船舶、レーダー、飛行機、人工衛星、宇宙船或いは宇宙ステーション等の電動器機・機械類及び動力器機・機械類、加えて、ソーラー発電機を含む発電器機類、電力供給装置類、及び太陽熱利用システム等の極めて幅広い分野に応用することができる。更に、本発明の太陽電池は、電気二重層コンデンサ、鉛蓄電池、ニッケル・カドミウム蓄電池、ニッケル水素蓄電池、リチウムイオン蓄電池、リチウム蓄電池、酸化銀・亜鉛蓄電池、ニッケル・亜鉛蓄電池、ポリマー蓄電池、及び超伝導フライホイール蓄電池等の汎用の蓄電手段、交流／直流変換手段、電圧制御手段、及び電流制御手段等と適宜組み合わせ、発電した電力を連続的又は間欠的に、電力を必要とする前述の装置、器機、機材、機械等に効率的に供給することができる。又、本発明の太陽電池による太陽光の利用効率を高めるために、日中の太陽光の動きを追尾する手段を適宜設けることもできる。又、この発明の太陽電池は、太陽光の他、室内／室外照明等の人工光を活用することもできる。

【0033】以下、実験例及び実施例により、本発明の半導体層及び太陽電池について詳細に説明する。

#### 【0034】

【実験例】＜半導体粒子の平均粒径が光エネルギー変換効率に及ぼす影響＞ガラス基板（絶縁性基板）として、日本板硝子株式会社製導電膜付きガラス基板（Fドープ：NJFL4S-G、Fノンドープ：CS-4S230-P110B-F-P60）を用い、このガラス基板上にスプレーパイロリシス法により二酸化錫膜を形成させ、更に、抵抗値を低減させるためにフッ素ドープして、透明電極を形成した。一方、アノードとしての半導体層を構成する半導体粒子として、市販品又は市販品を材料にして調製した平均粒径5乃至100nm（5、8、9、10、12、15、17、19、21、23、25、27、40、50、70及び100nm）のアナターゼ型二酸化チタン（何れの半導体粒子も単一ピーク（単一の正規分布）の粒度分布を有し、その約95%以上が各平均粒径 $\pm 15\%$ の範囲内にあった）をそれぞれ10重量%となるよう塩酸水溶液（pH1）中にコロイド状に懸濁した。得られた懸濁液に、予め塩酸水溶液（pH1）に溶解した結着剤としてのポリエチレングリコール（分子量20,000）を、半導体粒子に対して10重量%となるように添加し、混合し、得られた懸濁液を前記ガラス基板上に湿膜厚で約100 $\mu m$ となるようにバーコートした。風乾後、真空焼成炉（デンケン社製KDF-75）を用いて、常圧下、昇温速度20.5 $^{\circ}C$ /分で室温から450 $^{\circ}C$ まで昇温後、450 $^{\circ}C$ で30分間焼成し、炉内温度が室温になるまで自然放置した。次いで、増感色素として、ルテニウム（II）（4、



4'-ージカルボキシ-2, 2'-ビピリジル) 2 (SCN) 2 を試薬特級メタノールに過剰量加えて過飽和溶液とし、この過飽和溶液を用いて、ディッピング法により、前記焼成済みガラス基板上に形成した半導体層に増感色素を付着させた。残存メタノールを風乾除去した後、4-テトラブチルピリジンを半導体層上に滴下して、半導体層表面を不導体化してアノードを調製した。一方、前記と同様にして、透明導電膜を付与したガラス基板を別途調製し、その表面に白金を電子ビーム (EB) 蒸着法にて付与してカソードを調製した。前記アノードとカソードをそれらの透明導電膜を付与した面を対抗させ、それらの間に、宇部興産株式会社製ポリエチレンシート (厚さ 300  $\mu\text{m}$ ) を「□」形に中抜きして切り出した小片を嵌合圧接し、130℃で20分間加熱して接着封止した。その後、電解液の溶媒として、アセト\*

\*ニトリルとプロピレンカーボネートを体積比で2:8の割合で混合したものを用い、電解液の溶質として、テトラ-n-プロピルアンモニウムアイオダイド 0.46 M と沃素 0.06 M からなる混合物を用いた。この電解液を前記封止材、アノード及びカソードとにより形成される空間に注入し、図2に示す構造を有する各種太陽電池を製造した。次いで、150 W キセノンランプ (ウシオ電機株式会社製) を略 30 mm  $\phi$  に集光し、ショット K G-5 フィルタを用いてエア-マス (AM) 1.5 に相当するスペクトルを得、この光を前記太陽電池に照射した。これら太陽電池の光エネルギー変換効率について調べた結果を表1に示す。

【0035】

【表1】

半導体粒子の平均粒径 (nm)	5	8	9	10	12	15	17	19
光エネルギー変換効率 (%)	3.8	4.1	4.2	4.4	4.5	4.2	4.0	4.2
半導体粒子の平均粒径 (nm)	21	23	25	27	40	50	70	100
光エネルギー変換効率 (%)	4.7	5.0	4.8	4.2	3.6	3.0	2.4	2.0

【0036】表1の結果から、平均粒径5乃至100 nm の nm の半導体粒子の内、平均粒径9乃至15 nm の半導体粒子、及び平均粒径19乃至27 nm の半導体粒子を用いて製造した半導体層を有する太陽電池の光エネルギー変換効率は、他のものと比べて著しく高く、殊に、平均粒径が12 nm 及び23 nm の半導体粒子を用いたとき、太陽電池の光エネルギー変換効率は最大であった。

【0037】

【実施例1】半導体粒子として、平均粒径が12 nm と

23 nm の半導体粒子を表2に示す配合割合 (重量比) で配合した以外は、実験例の方法に従って半導体層と太陽電池を製造した。得られた太陽電池の光エネルギー変換効率を表2に示す。又、平均粒径が12 nm の半導体粒子を用いて製造した半導体層の電子顕微鏡写真を図3に、平均粒径が23 nm の半導体粒子を用いて製造した半導体層の電子顕微鏡写真を図4に示す。

【0038】

【表2】



	半導体粒子の平均粒径 (nm)		半導体粒子の 配合割合(重量比)	光エネルギー 変換効率(%)
	12	23	半導体粒子 : 半導体粒子 (12 nm) (23 nm)	
半 導 体 粒 子 の 含 有 量 ( 重 量 %)	0	100	—	5.0
	20	80	1 : 4	5.4
	40	60	2 : 3	5.5
	50	50	1 : 1	5.2
	60	40	3 : 2	4.6
	80	20	4 : 1	4.6
	100	0	—	4.5

【0039】表2の結果から明らかなように、平均粒径が12 nmの半導体粒子と平均粒径が23 nmの半導体粒子を、重量比で1 : 1乃至1 : 4の範囲で配合した半導体粒子を用いて製造した太陽電池は、光エネルギー変換効率が極めて高く、5%を超える高値を示すことが判明した。

【0040】表2中、平均粒径が12 nm又は23 nmの半導体粒子のみからなる半導体層を用いて製造した太陽電池は、従来の太陽電池に相当するものである。又、第一半導体粒子として、平均粒径が9乃至15 nmの範囲にある半導体粒子と、第二半導体粒子として、平均粒径が19乃至27 nmの範囲にある半導体粒子を前記配合割合(重量比)で組み合わせた場合にも、光エネルギー変換効率の高い太陽電池を得ることができる。

【0041】又、平均粒径5乃至100 nmの半導体粒子を用いて、第一半導体粒子と第二半導体粒子(第一半導体粒子の平均粒径) < (第二半導体粒子の平均粒径)の配合比率として、第二半導体粒子の平均粒径に対する第一半導体粒子の平均粒径の比を、約0.3乃至約0.8の範囲とする半導体層を用いて太陽電池を製造することによっても光エネルギー変換効率の高い太陽電\*

\*池を製造することができる。

20 【0042】

【実施例2】半導体粒子として、平均粒径が10 nmと20 nmのアナターゼ型二酸化チタンをそれぞれ1重量部、及び平均粒径が100 nmのルチル型二酸化チタン0.1重量部からなる半導体粒子混合物を用いた以外は、実験例の方法に従って半導体層と太陽電池を製造した。得られた太陽電池の光エネルギー変換効率は、5.6%であった。

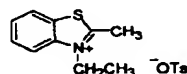
【0043】

【実施例3】半導体粒子として、平均粒径が12 nmのアナターゼ型二酸化チタン1重量部、平均粒径が23 nmのアナターゼ型二酸化チタン2重量部を用い、増感色素として、下記に示す製造方法により得られる化学式1乃至6の化合物を用いた以外は、実験例の方法に従って半導体層と太陽電池を製造した。得られた太陽電池の光エネルギー変換効率は、実施例1及び実施例2で得た太陽電池と同様、高値を示した。

【0044】<化学式1の化合物の調製>

【0045】

【化10】

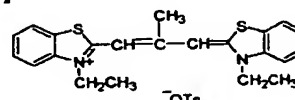


化学式8

中間体1

化学式8及び中間体1中、「-OTs」は「p-トルエンスルホン酸イオン」を示す。

【0046】上記化学式8の4級塩35 g (0.1モル)とピリジン200 mlを90℃で加熱攪拌条件しつつ、オルソ酢酸エチルエステル32 g (0.2モル)を滴下し、攪拌条件下、100℃で1時間反応させた。得

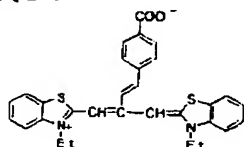


られる反応液を室温まで冷却し、これにイソプロピルエーテルを加え、析出してくる結晶を濾別し、アセトン中で再結晶化して化学式1の化合物の中間体1を17.1 g得た。中間体1の収率は、出発材料の上記4級塩に対して62% (w/w)であった。次いで、中間体1を5.5 g (0.01モル)、テレフタルアルデヒド酸1.8 g (0.012モル)、エタノール30 ml、及

びピペリジン 2.0 g を 3 時間加熱環流して反応させた。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、酢酸エチルを加え、析出してくる結晶を濾別し、メタノール中で再結晶化して化学式 1 の化合物を 2.5 g 得た。化学式 1 の化合物の収率は、出発材料の中間体 1 に対して 49 % (w/w) であった。

【0047】

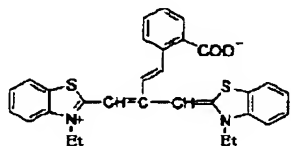
【化 11】化学式 1：



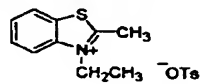
【0048】＜化学式 2 の化合物の調製＞前記中間体 1 を 5.5 g (0.01 モル)、o-フタルアルデヒド酸 1.8 g (0.012 モル)、エタノール 30 ml、及びピペリジン 2.0 g を 3 時間加熱環流して反応させた。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、イソプロピルエーテルを加えて攪拌した後、上澄み液を除去し、生成物をメタノール中で結晶化して化学式 2 の化合物を 1.8 g 得た。化学式 2 の化合物の収率は、出発材料の中間体 1 に対して 35 % (w/w) であった。

【0049】

【化 12】化学式 2：



【0050】＜化学式 3 の化合物の調製＞化学式 1 の化合物 1.0 g (2.0 ミリモル)、p-トルエンスルホン酸一水和物 0.4 g (2.4 ミリモル)、及びエタノール 20 ml を室温下で攪拌しながら 90 分間反応させ\*



化学式 9

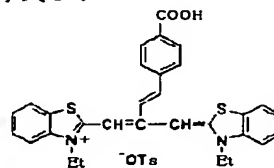
中間体 2

【0056】上記化学式 9 の 4 級塩 29.8 g (0.085 モル) とオルソプロピオン酸エチルエステル 27 ml (0.134 モル)、ピリジン 75 ml、トリエチルアミン 18 ml を 100℃ で攪拌しつつ 2 時間反応させた。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、これにイソプロピルエーテルと酢酸エチルの適量を加えた後、析出してくる結晶を濾別し、アセトン中で再結晶化して化学式 5 の化合物の中間体 2 を 18.3 g 得た。中間体 2 の収率は、出発材料として用いた上記 4 級塩に対して 76 % (w/w) であった。次いで、中間体 2 を 2.5 g (4.4 ミリモル)、テレフタルアルデヒド酸 0.8 g (5.3 ミリモル)、エタノール 10 ml、及びピペリ

\*た。反応終了後、反応液に酢酸エチル 20 ml を添加し、0℃ に冷却し、析出してくる結晶を濾別して化学式 3 の化合物を 1.1 g 得た。化学式 3 の化合物の収率は、出発材料の化学式 1 の化合物に対して 82 % (w/w) であった。

【0051】

【化 13】化学式 3：

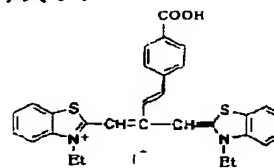


10

【0052】＜化学式 4 の化合物の調製＞化学式 3 の化合物 2.2 g (3.2 ミリモル)、ヨウ化ナトリウム 1.0 g (6.7 ミリモル)、及びエタノール 40 ml を攪拌しながら 50℃ で 90 分間反応させた。反応終了後、反応液を 0℃ に冷却し、析出してくる結晶を濾別して化学式 4 の化合物を 1.94 g 得た。化学式 4 の化合物の収率は、出発材料の化学式 3 の化合物に対して 94 % (w/w) であった。

【0053】

【化 14】化学式 4：

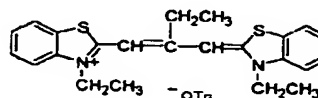


20

【0054】＜化学式 5 の化合物の調製＞

【0055】

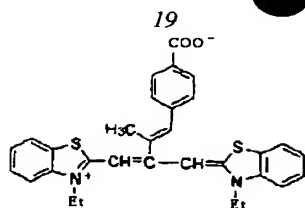
【化 16】



ジン 1.0 g を 3 時間加熱環流して反応させた。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、酢酸エチルを加え、析出してくる結晶を濾別し、メタノール中で再結晶化して化学式 5 の化合物を 1.3 g 得た。化学式 5 の化合物の収率は、出発材料の中間体 2 に対して 56 % (w/w) であった。

【0057】

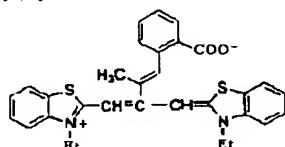
【化 17】化学式 5：



【0058】＜化学式6の化合物の調製＞前記中間体2を2.5g(4.4ミリモル)、o-フタルアルデヒド酸1.8g(0.012ミリモル)、エタノール10ml、及びピペリジン1.0gを3時間加熱環流して反応させた。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、酢酸エチルを加えて攪拌後、上澄み液を除去し、生成物をメタノール中で結晶化し、濾別して化学式6の化合物を1.1g得た。化学式6の化合物の収率は、出発材料の中間体2に対して47%(w/w)であった。

【0059】

【化18】化学式6：



【0060】斯くして得られる本発明の半導体層及び太陽電池は、電力発生装置として、太陽電池を用いるか、太陽電池を設けてなる装置、及び電力を必要とする装置に用いることができる。これら装置の具体例として、屋根瓦、窓ガラス、ブラインド、庭園用照明、外壁等の各種建材、電卓、文具、時計、ラジオ、テレビ、パソコン、パソコン周辺器機、ビデオ、オーディオ器機、ゲーム器機、洗濯機、電子レンジ、掃除機、加湿器、炊飯器、電気スタンド、空調・換気装置類、及び室内外照明装置等の電気製品類、携帯電話、通信器機、楽器、精密器機・機械、街灯、玩具類、更には、道路標識、誘導灯、ブイ及び灯台等の表示・標識類、大工・左官用品、電動車椅子、自転車、自動車、重機、船舶、レーダー、飛行機、人工衛星、宇宙船或いは宇宙ステーション等の電動器機・機械類及び動力器機・機械類、加えて、ソーラー発電機を含む発電器機類、電力供給装置類、及び太陽熱利用システム等の幅広い用途に有利に使用することができる。この際、本発明の太陽電池には、発電した電気を蓄電するための蓄電手段、又、蓄電した電気を前記各種器機類、機械類、装置類に供給するための交流／直流変換手段、電圧制御手段、及び電流制御手段等と適宜設けることができる。更に、本発明の太陽電池による太陽光の利用効率を高めるために、日中の太陽光の動きを

追尾する手段を設けることもできる。

【0061】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明は、新規な半導体層これを用いる太陽電池及びそれらの製造方法並びに用途を提供する発明である。本発明の半導体層及び太陽電池は、従来のものと比べ、光エネルギー変換効率が著しく高く、斯界の要求を十分満足するものである。斯かる本発明の半導体層及び太陽電池は、昨今高まりを見せるクリーンエネルギー及びエコロジーに呼応する発明であり、電力発生装置として、太陽電池を用いるか、太陽電池を設けてなる装置、及び電力を必要とする装置に用いることができる。これら装置の具体例としては、屋根瓦、窓ガラス、ブラインド、庭園用照明、外壁等の各種建材、電卓、文具、時計、ラジオ、テレビ、パソコン、パソコン周辺器機、ビデオ、オーディオ器機、ゲーム器機、洗濯機、電子レンジ、掃除機、加湿器、炊飯器、電気スタンド、空調・換気装置類、及び室内外照明装置等の電気製品類、携帯電話、通信器機、楽器、精密器機・機械、街灯、玩具類、更には、道路標識、誘導灯、ブイ及び灯台等の表示・標識類表示・標識類、大工・左官用品、電動車椅子、自転車、自動車、重機、船舶、レーダー、飛行機、人工衛星、宇宙船或いは宇宙ステーション等の電動器機・機械類及び動力器機・機械類、加えて、ソーラー発電機を含む発電器機類、電力供給装置類、及び太陽熱利用システム等の極めて幅広い分野に応用することができる。

【0062】このように、本発明が斯界に与える影響は極めて大きいと言える。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態としての太陽電池の製造工程の概略図である。

【図2】本発明の一実施形態としての太陽電池の概略図である。

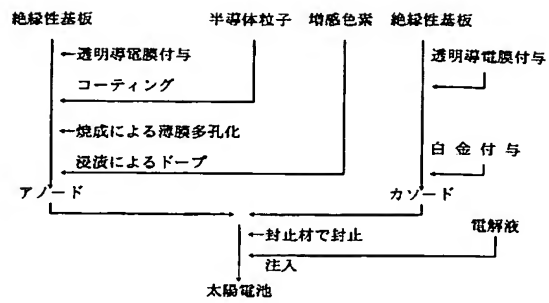
【図3】平均粒径が12nmの半導体粒子の電子顕微鏡写真を示す図である。

【図4】平均粒径が23nmの半導体粒子の電子顕微鏡写真を示す図である。

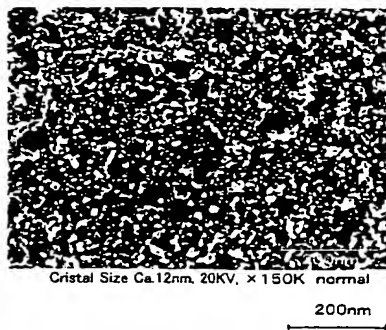
【符号の説明】

- 1、6 . . . . . ガラス基板
- 2、2' . . . . . 透明電極
- 3 . . . . . 半導体層
- 4 . . . . . 電解液
- 5 . . . . . 白金電極
- 7、7' . . . . . 封止材

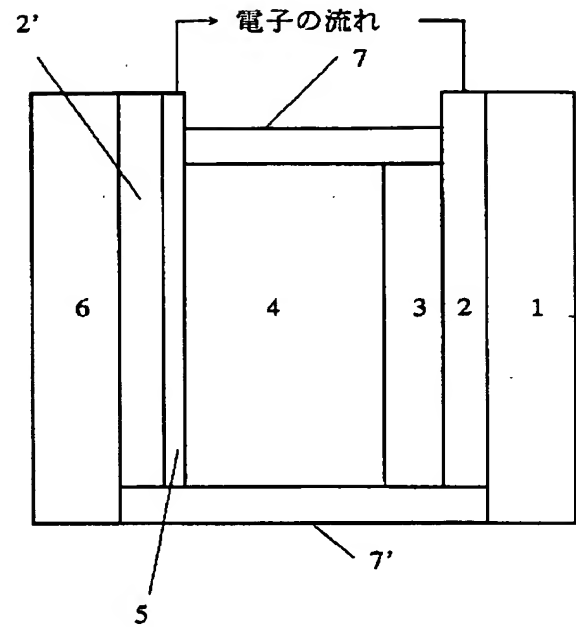
【図 1】



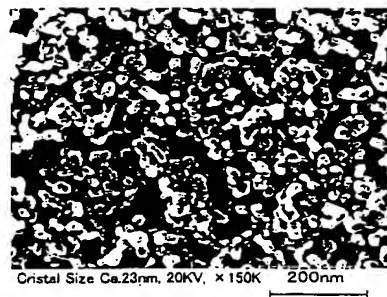
【図 3】



【図 2】



【図 4】



フロントページの続き

(72)発明者 小山 俊樹  
長野県上田市上野349番地6号  
(72)発明者 谷口 彬雄  
長野県上田市中心3丁目14番2号

Fターム(参考) 5F051 AA14  
5H032 AA06 AA10 AS16 CC14 EE12  
EE16 EE20 HH01 HH04

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第1区分

【発行日】平成14年4月12日(2002.4.12)

【公開番号】特開2001-357899(P2001-357899A)

【公開日】平成13年12月26日(2001.12.26)

【年通号数】公開特許公報13-3579

【出願番号】特願2000-247635(P2000-247635)

【国際特許分類第7版】

H01M 14/00

H01L 29/04

31/04

【FI】

H01M 14/00 P

H01L 29/04

31/04 Z

【手続補正書】

【提出日】平成13年12月18日(2001.12.18)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

【書類名】明細書

【発明の名称】半導体層、これを用いる太陽電池、及びそれらの製造方法並びに用途

【特許請求の範囲】

【請求項1】太陽電池に用いる半導体層であって、粒度分布に於いて、複数のピークを有する半導体粒子群から構成された半導体層。

【請求項2】半導体粒子群が、平均粒径が互いに異なる第一半導体粒子群と第二半導体粒子群から構成され、第一半導体粒子群の平均粒径が第二半導体粒子群の平均粒径より小さいことを特徴とする請求項1記載の半導体層。

【請求項3】第一半導体粒子群及び第二半導体粒子群の平均粒径が、100nm以下であることを特徴とする請求項2記載の半導体層。

【請求項4】第一半導体粒子群及び第二半導体粒子群の平均粒径がそれぞれ $12 \pm 3$ nm及び $23 \pm 4$ nmの範囲にあることを特徴とする請求項2又は3記載の半導体層。

【請求項5】第二半導体粒子群の平均粒径に対する第一半導体粒子群の平均粒径の比が、約0.3乃至0.8であることを特徴とする請求項2、3又は4記載の半導体層。

【請求項6】半導体粒子群がアナターゼ型二酸化チタンであることを特徴とする請求項1乃至5の何れかに記

載の半導体層。

【請求項7】第二半導体粒子群を第一半導体粒子群に対して、重量で2/3倍以上配合することを特徴とする請求項2乃至5の何れかに記載の半導体層。

【請求項8】増感色素及び／又は結着剤を更に含んだる請求項1乃至7の何れかに記載の半導体層。

【請求項9】半導体粒子全重量に対して、結着剤を1乃至99重量%配合していることを特徴とする請求項8記載の半導体層。

【請求項10】半導体層を有する太陽電池に於いて、半導体層として請求項1乃至9の何れかに記載の半導体層を用いることを特徴とする太陽電池。

【請求項11】蓄電手段及び／又は直流／交流変換手段を設けてなる請求項10記載の太陽電池。

【請求項12】光エネルギー変換効率が5%を超えることを特徴とする請求項10又は11記載の太陽電池。

【請求項13】日中の太陽光の動きを追尾する手段を設けてなる請求項10、11又は12記載の太陽電池。

【請求項14】粒度分布に於いて、複数のピークを有する半導体粒子群を含有するコロイド溶液を焼成することを特徴とする請求項1乃至9の何れかに記載の半導体層の製造方法。

【請求項15】半導体層を有する太陽電池の製造方法に於いて、半導体層として、請求項1乃至9の何れかに記載の半導体層を用いることを特徴とする太陽電池の製造方法。

【請求項16】電力発生手段として、請求項10乃至13の何れかに記載の太陽電池を用いる電力供給装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規な半導体層、これを用いる太陽電池、及びそれらの製造方法並びに用

途に関し、より詳細には、太陽電池に用いる半導体層であって、粒度分布に於いて、複数のピークを有する半導体粒子群から構成された半導体層、これを用いる太陽電池、及びそれらの製造方法並びに用途に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】近年、太陽電池の開発は、光エネルギー変換効率、耐久性、動作安定性の向上、製造のし易さ、或いは製造コストの低減を目指して、種々の角度から精力的に研究が進められている。殊に、太陽電池の心臓部とも言える半導体層は、光エネルギー変換効率を大きく左右することから、その材料及び構造の検討が鋭意為されている。例えば、半導体層を構成する材料として、I V族半導体、化合物半導体、有機半導体、酸化物半導体等の材料について研究開発が為され、その一部は既に実用化されている。しかしながら、従来の太陽電池の光エネルギー変換効率は今尚、十分満足できるものではなく、より光エネルギー変換効率の高い太陽電池が希求されている。

#### 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、光エネルギー変換効率の優れた太陽電池に用いる半導体層を提供することを第一の目的とする。

【0004】本発明の第二の目的は、前記半導体層の製造方法を提供することにある。

【0005】又、本発明の第三の目的は、前記半導体層を用いた光エネルギー変換効率の優れた太陽電池を提供することにある。

【0006】更に、本発明の第四の目的は、前記太陽電池の製造方法を提供することにある。

【0007】更に、本発明の第五の目的は、前記太陽電池の用途を提供することにある。

#### 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、前記課題を解決することを目的とし、太陽電池に用いる半導体層を構成する半導体粒子群の平均粒径と、光エネルギー変換効率との関係に着目して種々検討した。その結果、粒度分布に於いて、複数のピークを有する半導体粒子群から構成された半導体層、及びこれを用いる太陽電池が、前記第一及び第三の目的を解決することを見出した。更に、この半導体層を用いる太陽電池、及びこれら半導体層と太陽電池の製造方法を確立することにより、前記第二及び第四の目的を解決した。又、前記太陽電池の用途を確立することにより、前記第五の目的を解決した。

#### 【0009】

【発明の実施の形態】従来、半導体粒子群から構成される半導体層は、略均一な粒径を有する半導体粒子群（半導体粒子の集合体）から構成され、それら半導体粒子群の粒度分布は、単一ピーク（正規分布又はそれに準ずる単一ピーク）を有する半導体粒子の集合体であった。これに対し、本発明の半導体層は、粒度分布に於いて、複

数のピークを有する半導体粒子群（以下、特に断りが無い限り、「半導体粒子群」を、単に「半導体粒子」と言う。）から構成されてなる点に特徴がある。又、本発明の太陽電池は、前記半導体層を用いて構成される太陽電池である点に特徴を有する。本発明の半導体層は、粒度分布に於いて、複数のピークを有する半導体粒子から構成され、より詳細には、半導体層を構成する半導体粒子が、平均粒径が互いに異なる第一半導体粒子と第二半導体粒子から構成される。これら、第一半導体粒子及び第二半導体粒子は、通常、平均粒径が100nm以下の粒子で、第一半導体粒子としては、第二半導体粒子の平均粒径より小さいものを採用する。より詳細には、第一半導体粒子の平均粒径は、9乃至15nm（ $12 \pm 3$  nm）の範囲のものが望ましく、より望ましくは、10乃至14nmの範囲のものが好適に使用される。又、第二半導体粒子の平均粒径は、19乃至27nm（ $23 \pm 4$  nm）の範囲のものが望ましく、より望ましくは、21乃至25nmの範囲のものが好適に使用される。本発明の半導体層が、これら第一半導体粒子及び第二半導体粒子のみから構成される場合、本発明の半導体層は、粒度分布に於いて、少なくとも二つのピークを有する半導体粒子から構成されることとなる。又、例えば、これら第一半導体粒子及び第二半導体粒子に加えて、これら第一半導体粒子及び第二半導体粒子の何れの平均粒径とも異なる第三半導体粒子を用いて本発明の半導体層を構成した場合には、本発明の半導体層は、粒度分布に於いて、少なくとも三つのピークを有する半導体粒子から構成されることとなる。更に、前記第三半導体粒子に加えて、第四半導体粒子を用い本発明の半導体層を構成した場合、本発明の半導体層は、粒度分布に於いて、少なくとも四つのピークを有する半導体粒子から構成されることとなる。又、前記特定の範囲の平均粒径を有する半導体粒子の組み合わせには及ばないものの、第二半導体粒子の平均粒径に対する第一半導体粒子の平均粒径の比が、約0.3乃至0.8の範囲にあり、かつ、前記特定の範囲の平均粒径以外の平均粒径を有する半導体粒子以外の組み合わせによっても、高光エネルギー変換効率の半導体層を得ることができる。又、第一半導体粒子及び第二半導体粒子の配合比率は、第二半導体粒子を第一半導体粒子に対し、重量で2/3倍量以上となるように配合する。より好適には、第一半導体粒子及び第二半導体粒子の配合比率（＝（第一半導体粒子）：（第二半導体粒子）、重量比）が、3：2乃至1：4の範囲が望ましく、より望ましくは、1：1乃至1：4の範囲とする。又、第一半導体粒子及び第二半導体粒子に加えて、これら半導体粒子とは平均粒径を異にする他の一種又は二種以上の半導体粒子を組み合わせる場合、他の半導体粒子の配合量は、本発明の目的を損なわない範囲で適宜配合することができる。

【0010】本発明で用いる半導体粒子は、前記範囲の

平均粒径を有する半導体粒子である限り、その材料及び製法は特に制限されず、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{CuAlO}_2$ 、 $\text{CuGaO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{GaAs}$ 、 $\text{InP}$ 、 $\text{AlGaAs}$ 、 $\text{CdTe}$ 、 $\text{Cu}_2\text{S}$ 、 $\text{CuInSe}_2$ 、及び $\text{CuInS}_2$ 等から選ばれる一種又は二種以上の材料からなる半導体粒子を用いることができる。前記材料の内、 $\text{TiO}_2$ （二酸化チタン）、殊に、アナターゼ型二酸化チタンは、粒径制御が比較的簡便で、より高いフラットバンドポテンシャルを示すことから、本発明に於いては好適に用いることができる。又、前記半導体粒子にルチル型二酸化チタンの適量を配合することにより、光エネルギー変換効率の高い半導体層とすることができる。この場合、半導体粒子としてアナターゼ型二酸化チタンにルチル型二酸化チタンを配合した場合、光エネルギー変換効率のより高い半導体層とすることができる。前記ルチル型二酸化チタンの配合量は、通常、第一及び第二半導体粒子の合計重量に対して20重量%以下、望ましくは、3～10重量%とする。当該ルチル型二酸化チタンの平均粒径は、本発明の半導体層の特性を損なわない範囲であればよく、通常、 $10 \pm 30 \text{ nm}$ 、望ましくは、 $100 \pm 20 \text{ nm}$ 、より望ましくは、 $100 \pm 10 \text{ nm}$ の範囲のものが好適に使用される。

【0011】光エネルギー変換効率をより高める目的で、本発明の粒度分布に於いて複数のピークを有する半導体粒子から構成された半導体層に、増感色素を付着させることができる。増感色素は、可視光領域、赤外光領域、及び／又は、紫外光領域の光を吸収して励起するものである限り特に制限はなく、例えば、有機色素や金属錯体等を例示できる。有機色素の具体例としては、株式会社林原生物化学研究所製のNK1194、NK3422、NK2426、及びNK2501、又、銅フタロシアニン、チタニルフタロシアニン、ポリクロロ銅フタロシアニン、モノクロロ銅フタロシアニン、ポリプロモ銅フタロシアニン、コバルトフタロシアニン、ニッケルフタロシアニン、鉄フタロシアニン、錫フタロシアニン、C. I. ピグメントブルー16、特願2000-81541号明細書に示されたシアニン系色素、フタロシアニン系色素、メロシアニン系色素、及びナフタロシアニン系色素等のポリメチン系色素及びそれらの誘導体を例示できる。更に、ウラニン、エオシン、ローズベンガル、ローダミンB、ローダミン123、ローダミン6G、エリスロシンB、ジクロロフルオレセイン、フルオレシン、アミノピロガロール、ウラニン、4, 5, 6, 7-テトラクロロフルオレセイン、フルオレセインアミンI、フルオレセインアミンII、及びジブロムフルオレセイン等のキサンテン系色素、マラカイトグリーン及びクリスタルバイオレット等のトリフェニルメタン系色素及びそれらの誘導体、更に、ピレン、メチレンブルー、

チオニン、クマリン343、4-トリフルオロメチル-7-ジメチルアミノクマリン等のクマリン又はクマリン骨格を有する化合物及びそれらの誘導体、モダントブルー29、エリオクロムシアニンR、アウリントリカルボン酸、ナフトクロムグリーン、及びそれらの誘導体等を例示できる。更に、前記有機色素に加えて、カーボンブラック等の無機色素、C. I. ディスパーサイエロー7、C. I. ソルベントレッド23、C. I. ピグメントブルー25、C. I. ピグメントレッド41、C. I. アシッドレッド52、C. I. ベーシックレッド3、ディスパースシアゾブラックD、パーマネントレッド4R、ジニトロアニリンオレンジ、パーマネントレッドGY、パーマネントカーミンBS、ジシアゾイエロー及びジシアゾオレンジ等のアゾ系化合物、ペリノンオレンジ等のペリノン系化合物、ペリレンスカーレット及びペリレンマルーン等のペリレン系化合物、キナクリドンレッド及びキナクリドンバイオレット等のキナクリドン系化合物、イソインドリノンイエロー等のイソインドリン系化合物、ジオキサジンバイオレット等のジオキジン系化合物、キノフタロンイエロー等のキノフタロン系化合物、更には、キノン系化合物、キノンイミン系化合物、スクワリリウム系化合物、メロシアニン系化合物、キサンテン系化合物、ボルフィリン系化合物、C. I. バットブラウン5及びC. I. バッドダイ等のインジゴ系化合物、アルゴスカーレットB及びインダンスレンスカーレットR等のペリレン系化合物、オキサジン系化合物、ジケトピロロール系化合物、及びアントラキノ系化合物及びそれらの誘導体を例示できる。その他、金属錯体有機色素として、クロロフィル及びその誘導体、ルテニウムートリス（2, 2'-ビビリジル-4, 4'-ジカルボキシレート）、ルテニウム-シス-ジチオシアノービス（2, 2'-ビビリジル-4, 4'-ジカルボキシレート）、ルテニウム-シス-ジアクア-ビス（2, 2'-ビビリジル-4, 4'-ジカルボキシレート）、ルテニウム-シアノ-トリリス（2, 2'-ビビリジル-4, 4'-ジカルボキシレート）、シス-（SCN）-ビス（2, 2'-ビビリジル-4, 4'-ジカルボキシレート）ルテニウム、及びルテニウム-シス-ジシアノービス（2, 2'-ビビリジル-4, 4'-ジカルボキシレート）、及びルテニウム（II）（4, 4'-ジカルボキシ-2, 2'-ビビリジル）<sub>2</sub>（SCN）<sub>2</sub>等のルテニウムビビリジル錯体、1, 2-ビス（ベンゾオキサゾリル）エチレン誘導体、及び4-メトキシ-N-メチルナフタル酸イミド等の蛍光増白化合物、3-エチル-5-[4-(3-エチル-2-ベンゾチアゾリリデン)-2-ヘキセニリデン]ローダニン等のローダニン誘導体、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノステリル)-4H-ピラン、更には、亜鉛-テトラ（4-カルボキシフェニル）ボルフィリン、鉄-ヘキサシアニド錯体及びヘミン



等の鉄、又は亜鉛等を含む錯体を例示できる。これら増感色素の内、シアニン系色素、ルテニウム（I I）

（4，4′-ジカルボキシ-2，2′-ビピリジル）<sub>2</sub>（SCN）<sub>2</sub>が好適に使用できる。これら増感色素は、それら単独で用いても、それらの二種以上を適宜組み合わせて用いてもよい。

【0012】本発明の半導体層とこれを用いる太陽電池及びそれらの製造方法の概略を、図1及び図2に示す。以下、これら図1及び図2を参照しながら、本発明の半導体層と太陽電池について詳細に述べる。

【0013】図1に示すように、太陽電池の骨格となり、水分、酸素等の悪影響から半導体層を保護するための絶縁性基板を準備する。この絶縁性基板は、電気絶縁性と、基板としての適度な強度を有するものである限り材質は特に問わない。この絶縁性基板の表裏面の内、何れか一方の面に透明導電膜を常法により形成する。次いで、本発明で使用する、粒度分布に於いて複数のピークを有する半導体粒子から構成された半導体層を、硝酸、亜硝酸、塩酸、酢酸、硫酸及びクエン酸等から選ばれる一種又は二種以上の酸性溶媒乃至酸性水溶液に、通常、約1乃至70重量%、より望ましくは、約3乃至50重量%、より望ましくは、約5乃至30重量%となるように加えて懸濁液とする。この際、溶液のpHは2以下、望ましくは、1以下とする。pH2を越えると半導体粒子が凝集したり、半導体粒子の結晶形状が変化することがあるので好ましくない。前記懸濁液には、結着剤として、ヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース系接着剤、アルキド系接着剤、アクリルエステル、ポリアクリル酸、ポリアミド、ポリスチレン、合成ゴム、ポリエチレングリコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、尿素樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、レゾルシノール樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、及び不飽和ポリエステル樹脂、アニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、非イオン性界面活性剤、及び両性界面活性剤から選ばれる一種又は二種以上の化合物を適宜用いることができる。結着剤は、半導体粒子懸濁液（コロイド液）の粘度を高め、乾燥後の半導体層の均質化、連続化及び緻密化を可能とするものである。これら結着剤の使用濃度は、その種類にも依存するが、通常、半導体粒子全重量に対して、1乃至99重量%、より望ましくは、20乃至40重量%の範囲とする。前記結着剤の内、ポリエチレングリコールが特に望ましく、通常、分子量100乃至100,000のものが使用され、望ましくは、分子量500乃至50,000、より望ましくは、分子量10,000乃至30,000のものが好適に使用される。

【0014】その後、前述の本発明の、粒度分布に於いて複数のピークを有する半導体粒子を含む懸濁液を攪拌した後、透明導電膜を付与した絶縁性基板上に、湿膜厚で、0.1乃至1000 $\mu$ m、好ましくは、1乃至50

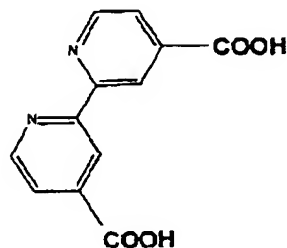
0 $\mu$ m、より好ましくは、1乃至300 $\mu$ m、更に好ましくは、1乃至100 $\mu$ mとなるようにコーティングする。コーティング方法は、ディッピング法、スピナー法、スプレー法、ロールコーター法、スクリーン印刷、フレキシ印刷、グラビア印刷、ブレードコート、バーコート、及びCVD法等、従来公知の方法を適宜採用できる。その後コーティング層を乾燥し、常法に従って焼成（薄膜多孔化）し、室温まで冷却して半導体層を得る。斯くして得られる半導体層の厚みは、通常、0.01乃至1000 $\mu$ mの範囲にある。次いで、半導体層上に増感色素を付着（ドーブ）させる。増感色素を付着させる方法は、前記コーティング方法を適宜採用できる。この際、増感色素は、予め適宜溶媒に溶解した状態、又は、過飽和の状態で使用する。溶媒としては、増感色素が溶解し得る溶媒であれば特に限定されず、例えば、メタノール、エタノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、イソプロパノール、2,2,2-トリフルオロエタノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブチルアルコール、イソペンチルアルコール、及びベンジルアルコール等のアルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、シクロヘキサノール、アセトン、アセトニトリル、アニソール、ピリジン、フェノール、ベンゼン、ニトロベンゼン、クロロベンゼン、トルエン、ナフタレン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルホスホアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、クレゾール、エーテル、ジエチルエーテル、ジフェニールエーテル、1,2-ジメトキシエタン、クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,4-ジオキサン、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、ヘキサン、シクロヘキサン、四塩化炭素、蟻酸、酢酸、無水酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、酢酸エチル、酢酸ブチル、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、ホルムアミド、ニトリル、ニトロ化合物、アミン、及び硫黄化合物等の有機化合物、更には、エチレングリコール及びプロピレングリコール等のグリコール類等から選ばれる一種又は二種以上の溶媒、又はそれらの混液を使用する。これら溶媒と混液は、使用前、脱水処理して用いるのが望ましい。増感色素の使用量は、半導体層の比表面積1 $\text{cm}^2$ 当たり、10 $\mu$ g以上、望ましくは、50 $\mu$ g以上、より望ましくは、70 $\mu$ g以上とする。増感色素の使用量に上限はないが、経済性の観点から考慮されるべきである。

【0015】次いで、このようにして得られる半導体層を不導体化する。この処理は、電解液が、半導体層を透過して絶縁性基板上に形成された透明電極と直接接触するのを防止するための処理であって、この目的が達成し得る限り、その処理法は特に限定されないが、通常、不導体化剤を半導体層上に滴下、噴霧、付着、吸着又は塗

布することより行う。不導体化剤としては、例えば、4-テトラ-*n*-プロピルピリジン等のピリジン化合物、カルボキシル基を有するかチタン原子に結合する官能基を有する色素、又は、化学式1に示す金属錯体増感色素の配位子部分等を例示できる。配位子を用いる場合、それ自体、可視光を吸収して増感剤として機能するとの利点がある。

【0016】

【化1】化学式1：



【0017】必要に応じて、半導体層中の半導体粒子同士の接点接触部分の内部抵抗を低減する目的で、例えば、半導体層が $TiO_2$ 粒子から構成される場合には、 $TiCl_4$ を冷水又は温水中に滴下して $TiOH$ にした後、これに半導体層を浸漬してネッキング処理を施すこともできる。このネッキング処理は、使用する半導体粒子の種類に応じて適宜実施する。

【0018】このようにして調製されるアノードとしての半導体層とは別に、別途、絶縁性材料からなる絶縁性基板、例えば、ガラス基板上に透明導電膜と白金を付与して、カソードとしての白金電極を調製する。カソードは導体であればその材料に制限はない。次いで、アノードとカソードを封止材を用いて封止する。封止材としては、ポリエチレンシート、エポキシ樹脂、及びフッ素含有樹脂等の通常使用されるものを適宜用いることができる。アノードとカソードの間隔は、通常、約10乃至1000 $\mu m$ 、望ましくは、約50乃至500 $\mu m$ の範囲に設定する。最終的に、アノード、カソード及び封止材により形成される空間に、電解液を注入して本発明の太陽電池を得る。前記電解液としては、特に制限はなく、通常使用されるものを適宜用いることができる。具体的には、一種又は二種以上の電気化学的に活性な塩と、一種又は二種以上の酸化還元系を形成する化合物との混合物を用いる。電気化学的に活性な塩としては、例えば、テトラ-*n*-プロピルアンモニウムアイオダイド等の四級アンモニウム塩を例示できる。又、酸化還元系を形成する化合物として、キノン、ヒドロキノン、沃素、沃化カリウム、臭素、及び臭化カリウム等を例示できる。

【0019】このようにして得られる本発明の半導体層及び太陽電池を図2に示す。図2中、1、6はガラス基板を、2、2'は透明電極を、3は半導体層を、4は電解液を、5は白金電極を、7、7'は封止材を示す。

【0020】斯くして得られる本発明の太陽電池は、5%を越える極めて高い光エネルギー変換効率を容易に達成することができる。即ち、本発明によれば、粒度分布に於いて、単一ピークを有する半導体粒子のみから構成された半導体層を有する従来の太陽電池と比べ、絶対値で10%以上も高い光エネルギー変換効率を達成することのできる太陽電池を提供することが可能となった。

【0021】したがって、本発明の半導体層及び太陽電池は、電力発生装置として、太陽電池を用いるか、太陽電池を設けてなる装置、及び電力を必要とする装置に好適に用いることができる。これら装置の具体例としては、例えば、屋根瓦、窓ガラス、ブラインド、庭園用照明、及び外壁等の各種建材、及び電力を必要とする電卓、文具、時計、ラジオ、テレビ、パソコン、パソコン周辺器機、ビデオ器機、オーディオ器機、ゲーム器機、洗濯機、電子レンジ、掃除機、加湿器、炊飯器、電気スタンド、空調・換気装置類、及び室内外照明装置等の電気製品類、携帯電話、通信器機、楽器、精密器機・機械、街灯、玩具類、更には、道路標識、誘導灯、ブイ及び灯台等の表示・標識類、大工・左官用品、電動車椅子、自転車、自動車、重機、船舶、レーダー、飛行機、人工衛星、宇宙船或いは宇宙ステーション等の電動器機・機械類及び動力器機・機械類、加えて、ソーラー発電機を含む発電器機類、電力供給装置類、及び太陽熱利用システム等の極めて幅広い分野に応用することができる。更に、本発明の太陽電池は、電気二重層コンデンサ、鉛蓄電池、ニッケル-カドミウム蓄電池、ニッケル水素蓄電池、リチウムイオン蓄電池、リチウム蓄電池、酸化銀・亜鉛蓄電池、ニッケル・亜鉛蓄電池、ポリマー蓄電池、及び超伝導フライホイール蓄電池等の汎用の蓄電手段、交流/直流変換手段、電圧制御手段、及び電流制御手段等と適宜組み合わせ、発電した電力を連続的又は間欠的に、電力を必要とする前述の装置、器機、機材、機械等に効率的に供給することができる。又、本発明の太陽電池による太陽光の利用効率を高めるために、日中の太陽光の動きを追尾する手段を適宜設けることもできる。又、この発明の太陽電池は、太陽光の他、室内/室外照明等の人工光を活用することもできる。

【0022】以下、実験例及び実施例により、本発明の半導体層及び太陽電池について詳細に説明する。

【0023】

【実験例】＜半導体粒子の平均粒径が光エネルギー変換効率に及ぼす影響＞

ガラス基板（絶縁性基板）として、日本板硝子株式会社製導電膜付きガラス基板（Fドープ：NJFL4S-G、Fノンドープ：CS-4S230-P110B-F-P60）を用い、このガラス基板上にスプレーパイロリシス法により二酸化錫膜を形成させ、更に、抵抗値を低減させるためにフッ素ドープして、透明電極を形成した。一方、アノードとしての半導体層を構成する半導体

粒子として、市販品又は市販品を材料にして調製した平均粒径5乃至100nm(5、8、9、10、12、15、17、19、21、23、25、27、40、50、70及び100nm)のアナターゼ型二酸化チタン(何れの半導体粒子も単一ピーク(単一の正規分布)の粒度分布を有し、その約95%以上が各平均粒径±15%の範囲内にあった)をそれぞれ10重量%となるよう塩酸水溶液(pH1)中にコロイド状に懸濁した。得られた懸濁液に、予め塩酸水溶液(pH1)に溶解した結着剤としてのポリエチレングリコール(分子量20,000)を、半導体粒子に対して10重量%となるように添加し、混合し、得られた懸濁液を前記ガラス基板上に湿膜厚で約100μmとなるようにバーコートした。風乾後、真空焼成炉(デンケン社製KDF-75)を用いて、常圧下、昇温速度20.5℃/分で室温から450℃まで昇温後、450℃で30分間焼成し、炉内温度が室温になるまで自然放置した。次いで、増感色素として、ルテニウム(II)(4,4'-ジカルボキシ-2,2'-ビピリジル)<sub>2</sub>(SCN)<sub>2</sub>を試薬特級メタノールに過剰量加えて過飽和溶液とし、この過飽和溶液を用いて、ディッピング法により、前記焼成済みガラス基板上に形成した半導体層に増感色素を付着させた。残存メタノールを風乾除去した後、4-テトラブチルビリジンを半導体層上に滴下して、半導体層表面を不導体

化してアノードを調製した。一方、前記と同様にして、透明導電膜を付与したガラス基板を別途調製し、その表面に白金を電子ビーム(EB)蒸着法にて付与してカソードを調製した。前記アノードとカソードをそれらの透明導電膜を付与した面を対抗させ、それらの間に、宇部興産株式会社製ポリエチレンシート(厚さ300μm)を「□」形に中抜きして切り出した小片を嵌合圧接し、130℃で20分間加熱して接着封止した。その後、電解液の溶媒として、アセトニトリルとプロピレンカーボネートを体積比で2:8の割合で混合したものを用い、電解液の溶質として、テトラ-n-プロピルアンモニウムアイオダイド0.46Mと沃素0.06Mからなる混合物を用いた。この電解液を前記封止材、アノード及びカソードとにより形成される空間に注入し、図2に示す構造を有する各種太陽電池を製造した。次いで、150Wキセノンランプ(ウシオ電機株式会社製)を略30mmφに集光し、ショットKG-5フィルタを用いてエアーマス(AM)1.5に相当するスペクトルを得、この光を前記太陽電池に照射した。これら太陽電池の光エネルギー変換効率について調べた結果を表1に示す。

【0024】

【表1】

半導体粒子の平均粒径 (nm)	5	8	9	10	12	15	17	19
光エネルギー 変換効率(%)	3.8	4.1	4.2	4.4	4.5	4.2	4.0	4.2
半導体粒子の平均粒径 (nm)	21	23	25	27	40	50	70	100
光エネルギー 変換効率(%)	4.7	5.0	4.8	4.2	3.6	3.0	2.4	2.0

【0025】表1の結果から、平均粒径5乃至100nmのnmの半導体粒子の内、平均粒径9乃至15nmの半導体粒子、及び平均粒径19乃至27nmの半導体粒子を用いて製造した半導体層を有する太陽電池の光エネルギー変換効率は、他のものと比べて著しく高く、殊に、平均粒径が12nm及び23nmの半導体粒子を用いたとき、太陽電池の光エネルギー変換効率は最大であった。

【0026】

【実施例1】半導体粒子として、平均粒径が12nmと

23nmの半導体粒子を表2に示す配合割合(重量比)で配合した以外は、実験例の方法に従って半導体層と太陽電池を製造した。得られた太陽電池の光エネルギー変換効率を表2に示す。又、平均粒径が12nmの半導体粒子を用いて製造した半導体層の電子顕微鏡写真を図3に、平均粒径が23nmの半導体粒子を用いて製造した半導体層の電子顕微鏡写真を図4に示す。

【0027】

【表2】

	半導体粒子の平均粒径 (nm)		半導体粒子の 配合割合(重量比)	光エネルギー 変換効率(%)
	12	23	半導体粒子 : 半導体粒子 (12 nm) (23 nm)	
半 導 体 粒 子 の 含 有 量 ( 重 量 %)	0	100	—	5.0
	20	80	1 : 4	5.4
	40	60	2 : 3	5.5
	50	50	1 : 1	5.2
	60	40	3 : 2	4.6
	80	20	4 : 1	4.6
	100	0	—	4.5

【0028】表2の結果から明らかなように、平均粒径が12nmの半導体粒子と平均粒径が23nmの半導体粒子を、重量比で1：1乃至1：4の範囲で配合した半導体粒子を用いて製造した太陽電池は、光エネルギー変換効率が極めて高く、5%を越える高値を示すことが判明した。

【0029】表2中、平均粒径が12nm又は23nmの半導体粒子のみからなる半導体層を用いて製造した太陽電池は、従来の太陽電池に相当するものである。又、第一半導体粒子として、平均粒径が9乃至15nmの範囲にある半導体粒子と、第二半導体粒子として、平均粒径が19乃至27nmの範囲にある半導体粒子を前記配合割合(重量比)で組み合わせた場合にも、光エネルギー変換効率の高い太陽電池を得ることができる。

【0030】又、平均粒径5乃至100nmの半導体粒子を用いて、第一半導体粒子と第二半導体粒子(第一半導体粒子の平均粒径)<(第二半導体粒子の平均粒径)の配合比率として、第二半導体粒子の平均粒径に対する第一半導体粒子の平均粒径の比を、約0.3乃至約0.8の範囲とする半導体層を用いて太陽電池を製造することによっても光エネルギー変換効率の高い太陽電池を製造することができる。

【0031】

【実施例2】半導体粒子として、平均粒径が10nmと20nmのアナターゼ型酸化チタンをそれぞれ1重量部、及び平均粒径が100nmのルチル型酸化チタン0.1重量部からなる半導体粒子混合物を用いた以外は、実験例の方法に従って半導体層と太陽電池を製造した。得られた太陽電池の光エネルギー変換効率は、5.6%であった。

【0032】斯くして得られる本発明の半導体層及び太陽電池は、電力発生装置として、太陽電池を用いるか、

太陽電池を設けてなる装置、及び電力を必要とする装置に用いることができる。これら装置の具体例として、屋根瓦、窓ガラス、ブラインド、庭園用照明、外壁等の各種建材、電卓、文具、時計、ラジオ、テレビ、パソコン、パソコン周辺器機、ビデオ、オーディオ器機、ゲーム器機、洗濯機、電子レンジ、掃除機、加湿器、炊飯器、電気スタンド、空調・換気装置類、及び室内外照明装置等の電気製品類、携帯電話、通信器機、楽器、精密器機・機械、街灯、玩具類、更には、道路標識、誘導灯、ブイ及び灯台等の表示・標識類、大工・左官用品、電動車椅子、自転車、自動車、重機、船舶、レーダー、飛行機、人工衛星、宇宙船或いは宇宙ステーション等の電動器機・機械類及び動力器機・機械類、加えて、ソーラー発電機を含む発電器機類、電力供給装置類、及び太陽熱利用システム等の幅広い用途に有利に使用することができる。この際、本発明の太陽電池には、発電した電気を蓄電するための蓄電手段、又、蓄電した電気を前記各種器機類、機械類、装置類に供給するための交流／直流変換手段、電圧制御手段、及び電流制御手段等と適宜設けることができる。更に、本発明の太陽電池による太陽光の利用効率を高めるために、日中の太陽光の動きを追尾する手段を設けることもできる。

【0033】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明は、新規な半導体層これを用いる太陽電池及びそれらの製造方法並びに用途を提供する発明である。本発明の半導体層及び太陽電池は、従来のものと比べ、光エネルギー変換効率が著しく高く、斯界の要求を十分満足するものである。斯かる本発明の半導体層及び太陽電池は、昨今高まりを見せるクリーンエネルギー及びエコロジーに呼応する発明であり、電力発生装置として、太陽電池を用いるか、太陽電池を設けてなる装置、及び電力を必要とする装置

に用いることができる。これら装置の具体例としては、屋根瓦、窓ガラス、ブラインド、庭園用照明、外壁等の各種建材、電卓、文具、時計、ラジオ、テレビ、パソコン、パソコン周辺器機、ビデオ、オーディオ器機、ゲーム器機、洗濯機、電子レンジ、掃除機、加湿器、炊飯器、電気スタンド、空調・換気装置類、及び室内外照明装置等の電気製品類、携帯電話、通信器機、楽器、精密器機・機械、街灯、玩具類、更には、道路標識、誘導灯、ブイ及び灯台等の表示・標識類表示・標識類、大工・左官用品、電動車椅子、自転車、自動車、重機、船舶、レーダー、飛行機、人工衛星、宇宙船或いは宇宙ステーション等の電動器機・機械類及び動力器機・機械類、加えて、ソーラー発電機を含む発電器機類、電力供給装置類、及び太陽熱利用システム等の極めて幅広い分野に応用することができる。

【0034】このように、本発明が斯界に与える影響は極めて大きいと言える。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態としての太陽電池の製造工程の概略図である。

【図2】本発明の一実施形態としての太陽電池の概略図である。

【図3】平均粒径が12nmの半導体粒子の電子顕微鏡写真を示す図である。

【図4】平均粒径が23nmの半導体粒子の電子顕微鏡写真を示す図である。

#### 【符号の説明】

- 1、6 . . . . . ガラス基板
- 2、2' . . . . . 透明電極
- 3 . . . . . 半導体層
- 4 . . . . . 電解液
- 5 . . . . . 白金電極
- 7、7' . . . . . 封止材